



Amélioration des propriétés de métaux et alliages par incorporation d'oxydes de métaux réfractaires.

Société dite : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 13 juin 1960, à 16^h 39^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 16 août 1961.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 38 de 1961.)

La présente invention concerne l'amélioration des propriétés à haute température du fer, du cobalt, du nickel, du cuivre, du molybdène, du tungstène et du rhénium ainsi que d'alliages de ces métaux entre eux ou avec d'autres métaux ayant un oxyde stable jusqu'à 300° et qui a une énergie libre de formation (ΔF) à 27° comprise entre 30 et 70 kilocalories par atome-gramme d'oxygène (kcal./gm. at. O). Le perfectionnement selon l'invention est réalisé en incorporant dans le métal de très petites particules d'un oxyde de métal réfractaire.

L'invention concerne plus particulièrement des produits essentiellement constitués par une dispersion uniforme de particules séparées d'oxyde réfractaire ayant une dimension moyenne de 5 à 1 000 millimicrons, un point de fusion supérieur à 1 000° et un ΔF à 1 000° supérieur à 60 kcal./gm. at. O, dans un métal de la catégorie à améliorer, ce produit métallique ayant une surface spécifique inférieure à 10 m² par gramme (m²/g) et une dimension de grain inférieure à 10 microns, elle concerne plus spécialement encore de tels produits métalliques ayant une densité apparente de 99 à 100 % de la densité absolue.

Cette invention concerne encore en particulier des procédés dans lesquels *a* un composé oxygéné du métal à améliorer est mis en contact intime, par exemple par coprécipitation ou fusion, avec des particules sensiblement discontinues ayant une dimension moyenne de 5 à 1 000 millimicrons, d'un composé métal-oxygène qui, lorsqu'il est chauffé jusqu'à poids constant à 1 500°, constitue un oxyde réfractaire ayant un point de fusion supérieur à 1 000° et un ΔF à 1 000° supérieur à 60 kcal./gm. at. O, *b* le composé oxygéné du métal est ensuite réduit en métal correspondant tout en maintenant une température dans la totalité de la masse inférieure à la température de frittage de ce métal, et *c* le produit réduit est fritté à une température inférieure au point de fusion du métal jusqu'à ce que sa surface spécifique soit inférieure à 10 m²/g. Pour

fabriquer les produits métalliques selon l'invention à l'état massif, le produit fritté est rendu compact jusqu'à ce que sa densité soit de 99 à 100 % de la densité théorique.

La description qui va suivre en regard du dessin annexé, donné à titre d'exemple non limitatif, fera bien comprendre comment l'invention peut être réalisée, les particularités qui ressortent tant du dessin que du texte faisant, bien entendu, partie de ladite invention.

Dans les dessins annexés, la figure 1 est un dessin au trait fait à partir d'une micrographie d'une surface de nickel gravée au grossissement 500, montrant la dimension du grain du métal sans modification par l'oxyde réfractaire dispersé.

La figure 2 est un dessin semblable de la surface de nickel modifiée par des particules de thorine dispersées.

La figure 3 montre comment apparaissent les particules réfractaires de thorine dispersées dans le nickel sur une micrographie analogue vue en section transversale par rapport à la direction de l'extrusion à chaud de l'échantillon et,

La figure 4 montre de la même manière le même échantillon vu en section longitudinale.

De nombreux essais ont déjà été entrepris en vue d'incorporer des particules réfractaires dans les métaux dans l'espoir qu'une telle incorporation pourrait conférer à ces métaux de meilleures propriétés de résistance mécanique, en particulier aux températures élevées. Toutefois, l'obtention d'un degré de dispersion satisfaisant constitue un problème difficile et, jusqu'à présent, on ne connaît pas de moyens d'incorporer des particules réfractaires discrètes très finement divisées dans des métaux pour obtenir les dispersions cherchées. A moins qu'une dispersion absolument homogène soit réalisée, aucune des propriétés du métal n'est améliorée et certaines mêmes sont rendues moins bonnes.

La charge

Dans la présente description, les particules réfractaires dispersées seront parfois appelées « la charge » mais ce terme ne signifie pas qu'il s'agit d'un diluant inerte, ladite charge étant au contraire un constituant essentiel qui contribue à conférer au produit métallifère des propriétés exceptionnelles.

On choisit comme charge un oxyde relativement non réductible, c'est-à-dire un oxyde qui n'est pas réduit en métal correspondant par l'hydrogène ou par le métal dans lequel il est noyé, à des températures inférieures à 900°. De telles charges ont une énergie libre de formation à 1 000° supérieure à 60 kg/calories par atome/g d'oxygène présent dans l'oxyde. L'oxyde en particules peut être utilisé comme matière première ou bien il peut être formé au cours de l'opération selon les méthodes décrites ci-après.

La charge peut dériver par exemple, d'hydroxydes, de carbonates, d'oxalates et d'une manière générale de composés qui, par chauffage à poids constant à 1 500°, sont transformés en oxydes de métaux réfractaires. L'oxyde finalement obtenu doit avoir un point de fusion supérieur à 1 000°. Une matière ayant un point de fusion de cet ordre est appelée « réfractaire » c'est-à-dire difficile à fondre. Si les particules de la charge fondent ou se frittent à des températures basses, elles s'agglomèrent et ne conservent pas le degré de dispersion voulu.

On peut utiliser comme charges des oxydes mixtes, en particulier ceux dans lesquels chaque oxyde satisfait aux conditions énumérées ci-dessus en ce qui concerne le point de fusion et l'énergie libre de formation. Ainsi, le silicate de magnésium $MgSiO_3$, est considéré comme un oxyde mixte formé de MgO et SiO_2 . Chacun de ces oxydes peut être utilisé séparément ainsi que leurs produits de réaction entre eux. Par « dispersion d'un oxyde », on entend une dispersion contenant un oxyde de métal seul ou un produit de réaction obtenu par combinaison de deux ou plusieurs oxydes de métaux. On peut encore inclure dans les produits selon l'invention, deux ou plusieurs oxydes séparés. L'expression « charge d'oxyde de métal » comprend d'une manière très générale les spinels tels que $MgAl_2O_4$ et $ZnAl_2O_4$, les carbonates de métaux tel que CO_3Ba , tel que le carbonate de baryum CO_3Ba , les aluminates et silicates de métaux comme le silicate de magnésium et le zircon, les titanates, vanadates, chromites et zirconates de métaux. En ce qui concerne en particulier les silicates, par exemple, on peut choisir des substances complexes, comme le silicate de sodium et d'aluminium, le silicate de calcium et d'aluminium, le silicate de calcium et de magnésium, le silicate

de calcium et de chrome ou le silicate et titanate de calcium.

Des exemples d'oxydes uniques types avantageux comme charges sont la silice, l'alumine, la zircon, l'oxyde de titane, la magnésie, l'oxyde d'hafnium et les oxydes de terres rares y compris la thorine. Un groupe type d'oxydes appropriés est représenté ci-dessous avec leur énergie libre de formation.

Oxyde	ΔF à 1 000°
Y_2O_3	125
CaO	122
La_2O_3	121
BeO	120
ThO_2	119
MgO	112
UO_2	105
HfO_2	105
CeO_2	105
Al_2O_3	104
ZrO_2	100
BaO	97
$ZrSiO_4$	95
TiO	95
TiO_2	85
SiO_2	78
Ta_2O_5	75
V_2O_5	74
NbO_2	70
Cr_2O_3	62

La charge d'oxyde doit être à l'état très divisé, les particules essentiellement discontinues devant avoir une dimension moyenne comprise entre 5 et 1 000 millimicrons, de préférence entre 5 et 250 millimicrons, un minimum de 10 millimicrons étant encore plus avantageux.

Les particules doivent être denses et anhydres pour obtenir un meilleur résultat mais des agrégats de particules plus petites peuvent être utilisés à la condition que les particules discontinues des agrégats correspondent aux limites mentionnées ci-dessus. Les particules de forme sensiblement sphérique ou cubique sont également préférées bien que des particules anisotropes telles que des fibres ou des paillettes puissent être choisies pour obtenir des effets particuliers. Toutefois, les particules anisotropes donnent des compositions métalliques de faible ductilité et, lorsqu'une bonne ductilité est souhaitable, les particules voisines de la forme isotrope sont donc préférées.

Si la taille d'une particule est donnée par un seul chiffre, il s'agit d'une dimension moyenne.

Pour des particules sphériques, cela ne présente pas de problèmes mais, dans le cas des particules

anisotropes, la taille est considérée comme étant le tiers de la somme des trois dimensions de la particule. Par exemple, une fibre d'amiante pourrait avoir 500 millimicrons de longueur mais seulement 10 millimicrons de largeur et 10 millimicrons d'épaisseur. La dimension de la particule serait alors

$$\frac{500 + 10 + 10}{3} = 173 \text{ millicrons}$$

c'est-à-dire comprise entre les limites conformes à l'invention.

Les hydrosols colloïdaux d'oxydes de métaux sont intéressants comme source de charges sous la forme finement divisée recherchée. Par exemple, les hydrosols de silice conviennent comme matière première et les hydrosols de zircon sont de même intéressants.

Les sols bien connus d'oxyde de titane et d'oxyde de beryllium peuvent également être utilisés avec avantage.

Les poudres obtenues par combustion de chlorures de métaux, par exemple par combustion du tétrachlorure de silicium, de tétrachlorure de titane ou de tétrachlorure de zirconium pour obtenir les oxydes correspondants sont aussi très intéressantes si les oxydes sont obtenus essentiellement sous forme de particules individuelles séparées ou d'aggrégats pouvant être dispersés en de telles particules. Cependant, les hydrosols colloïdant d'oxydes de métaux renfermant déjà des particules ayant les dimensions et l'état de subdivision les plus souhaitables, ces hydrosols constituent les matières premières préférées comme charges.

Formation des particules de la charge *in situ*

Au lieu de partir des particules déjà formées, on peut former ces particules au cours du procédé. L'oxyde de calcium par exemple est soluble dans l'eau et réagit avec l'eau et l'on peut donc former des dispersions aqueuses à l'état colloïdal avec cette substance. Dans ce cas, on peut choisir un composé de calcium insoluble tel que le carbonate ou l'oxalate qui, par chauffage, se décompose en oxyde. Des particules de carbonate de calcium finement divisées peuvent être enrobées avec un oxyde de fer hydraté, par traitement d'une dispersion de carbonate de calcium finement divisé avec du nitrate ferrique et du carbonate de calcium et, par chauffage du précipité et réduction, on obtient une dispersion d'oxyde de calcium dans du fer. De même, on peut obtenir des dispersions d'oxyde de baryum, d'oxyde de strontium ou de magnésie dans le métal à traiter.

Une autre méthode de formation des particules discrètes d'oxydes réfractaires *in situ* consiste à précipiter l'oxyde sous forme de particules d'une dimension inférieure à la dimension désirée et à faire croître leur taille par la chaleur jusqu'à la

dimension voulue dans une gangue d'un composé réductible du métal à améliorer, après quoi le composé réductible est réduit en métal. Dans cette méthode, on coprécipite l'oxyde réfractaire en particules finales, ayant une dimension inférieure à 5 microns en même temps qu'un composé oxygéné ou sulfuré, insoluble dans l'eau, du métal à améliorer, on grille le coprécipité dans une atmosphère oxygénée, entre 400 et 1 000°, ce qui transforme le composé insoluble dans l'eau du métal en oxyde de métal anhydre et augmente la taille des particules finales d'oxyde réfractaire, on poursuit le chauffage jusqu'à ce que la dimension de ces particules finales soit comprise entre 5 et 1 000 millimicrons puis on réduit à l'état de métal l'oxyde du métal à améliorer.

Une autre méthode encore de formation *in situ* des particules discontinues de l'oxyde réfractaire comprend une opération de fusion. Un tel procédé consiste 1 à fondre : *a.* un composé oxygéné du métal à améliorer et *b.* un composé oxygéné du métal dont l'oxyde doit constituer les particules réfractaires 2 à chauffer le mélange fondu à l'air à une température à laquelle les constituants qui ne sont pas des oxydes sont transformés en oxydes, 3 à refroidir brusquement la masse fondue pour obtenir une masse solide comprenant les oxydes combinés du métal amélioré et de l'autre métal, 4 à diviser finement cette masse et 5 à réduire en métal l'oxyde du métal à améliorer à une température inférieure au point de fusion dudit métal.

Le métal

Les métaux dans lesquels on doit incorporer, conformément à la présente invention, un oxyde réfractaire, sont le fer, le cobalt, le cuivre, le molybdène, le nickel, le tungstène et le rhénium ainsi que les alliages de ces métaux entre eux ou avec d'autres métaux ayant un oxyde stable jusqu'à 300° et qui a une énergie libre de formation à 27° comprise entre 30 et 70 kcal./g at. O. Ces métaux formant des alliages sont indiqués ci-dessous avec les énergies libres de formation de leurs oxydes :

Métal	ΔF de l'oxyde à 27°
Cd	55
Tl	40
Ce	58
Sn	60
Pb	45
Sb	45
Bi	40
In	65

Enrobage de la charge

Dans les opérations de précipitation pour obte-

nir les compositions selon l'invention, un volume relativement important de l'oxyde, de l'hydroxyde, de l'oxyde hydraté, de l'oxycarbonate ou de l'hydroxycarbonate, ou, d'une manière générale, de tout composé du métal dans lequel ce métal se trouve sous un état oxydé, est précipité en même temps que les particules de la charge d'oxyde réfractaire. Ce précipité peut contenir un composé d'un seul métal ou bien de deux ou plusieurs métaux. Par exemple, les oxydes hydratés à la fois de nickel et de cobalt peuvent être précipités en même temps qu'une charge. Dans ce dernier cas, on produit directement un alliage de nickel et de cobalt par l'opération de réduction.

On peut préparer d'une manière semblable des alliages de fer, de cobalt ou de nickel avec d'autres métaux qui forment des oxydes pouvant être réduits par l'hydrogène. C'est ainsi que l'on peut obtenir des alliages avec le cuivre, le molybdène, le tungstène et le rhénium en codéposant deux ou plusieurs oxydes des métaux choisis avec les particules de charge.

Pour obtenir une telle composition oxygénée hydratée, on peut la précipiter à partir d'un sel soluble, avantageusement un nitrate du métal, bien que les chlorures, sulfates, acétates et autres sels solubles puissent être utilisés. Le nitrate ferrique, le nitrate de cobalt, le nitrate de nickel, le nitrate de cuivre, le tétrachlorure de molybdène, le dichlorure de tungstène et le chlorure de rhénium figurent parmi les matières de départ préférées. Dans le cas du molybdène par exemple, il est également possible d'utiliser du molybdate de sodium ou d'ammonium, auquel cas le molybdène figure dans l'anion et non dans le cation comme dans le cas des chlorures. Le molybdène est alors précipité sous forme d'acide polymolybdique en abaissant le pH par addition d'un acide tel que l'acide chlorhydrique.

La précipitation peut être commodément effectuée par addition d'un sel de métal cationique soluble approprié à une solution alcaline aqueuse contenant les particules de charge tout en maintenant le pH au-dessus de 7. Un mode opératoire satisfaisant à cette fin consiste à ajouter, simultanément mais séparément, la solution du sel de métal soluble, un hydrosol colloïdal contenant les particules de charge ainsi qu'un alcali tel que l'hydroxyde de sodium, à un volant d'eau. On peut encore utiliser comme volant une dispersion contenant les particules de charge et ajouter à cette dispersion, simultanément mais séparément, la solution saline et l'alcali.

Plus généralement, dans le dépôt du composé d'un métal à l'état oxydé sur la charge, on peut faire réagir n'importe quel sel soluble de ces métaux avec une substance basique et on peut utiliser à cette fin des hydroxydes tels que NaOH, KOH ou

l'ammoniaque ou des carbonates comme $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 ou K_2CO_3 .

Ainsi, le composé de métal déposé peut être un oxyde, un hydroxyde, un oxyde hydraté, un oxycarbonate ou, d'une manière générale, un composé qui donne l'oxyde par chauffage.

Au cours de la précipitation, certaines précautions sont avantageusement observées et il est préférable de ne pas coaguler ou gélifier le colloïde. La coagulation et la gélification sont évitées en travaillant en solution diluée ou bien en ajoutant simultanément la charge et la solution saline à un volant.

Il est préférable que les particules de la charge soient noyées dans les oxydes ou les oxydes hydratés réductibles tels que ceux de fer, de cobalt ou de nickel de manière à éviter, lors de la réduction ultérieure, l'aggrégation et la coalescence des particules de charge. En d'autres termes, il est préférable que les particules finales ne soient pas en contact mutuel dans le produit coprecipité. Une autre condition importante à cette fin au cours de la préparation est d'assurer un mélange et un brassage énergiques.

Lorsqu'on a déposé sur la charge le composé oxygéné hydraté de fer, de cobalt, de nickel, cuivre, molybdène, tungstène ou rhénium, il est alors utile d'éliminer par lavage les sels formés au cours de la réaction. Ordinairement, on utilise un alcali tel que l'hydroxyde de sodium, de potassium, de lithium, d'ammonium ou de tétraméthylammonium dans le dépôt du composé et il en résulte des sels comme le nitrate de sodium, d'ammonium ou de potassium, qui doivent être éliminés car autrement ils se retrouveraient dans le produit final. Un des avantages des nitrates en combinaison avec l'ammoniaque aqueux est que le nitrate d'ammonium est volatil et qu'il est donc facile de l'éliminer du produit. Cependant, la tendance de nombreux métaux comme le cobalt et le nickel en particulier à former des complexes aminés, constitue dans ce cas une complication. En réglant soigneusement le pH au cours de la coprecipitation, on peut éviter ces réactions secondaires.

Après avoir pratiquement éliminé par lavage les sels solubles non volatils, le produit est ensuite séché à une température supérieure à 100° ou bien, il peut être séché puis la matière séchée mise en suspension dans l'eau pour enlever les sels solubles et le produit à nouveau séché.

Proportions d'enrobage et de charge

La proportion du précipité de composé de métal oxydé déposé avec les particules de charge dépend de l'utilisation finale à laquelle le produit est destiné. Par exemple, si le produit doit être réduit et tassé directement en une masse dense et compacte, une proportion de 0,5 à 10 % en volume de charge dans

la composition métallifère est avantageuse et mieux encore de 1 à 5 % en volume. Par ailleurs, si le produit constitue un lot principal de réserve devant être utilisé par exemple pour des mélanges avec une poudre de métal non modifié avant tassement, on peut utiliser des volumes de charge beaucoup plus élevés.

Des volumes de charge atteignant 50 %, c'est-à-dire, un volume d'oxyde par volume de métal, peuvent être utilisés avec succès mais de tels produits sont souvent pyrophoriques et même un chauffage à 1 000° après réduction ne supprime pas entièrement cet inconvénient. De plus, les particules dans de tels produits ont tendance à s'agglomérer au cours de la réduction en agrégats durs de dimension importante. Cette tendance peut être réduite en augmentant la dimension des particules, c'est-à-dire en la portant à 100 millimicrons ou même davantage. Ces difficultés sont réduites à mesure que diminue le volume de charge. De même, en particulier dans le cas de 40 à 50 % en volume de charge, le métal modifié peut être protégé par une atmosphère inerte (hydrogène, argon ou azote), jusqu'à ce qu'il soit tassé en une masse dense et compacte. Avec une charge de 30 % en volume, on peut généralement fritter la masse de métal modifié à un degré suffisant pour qu'elle puisse être manipulée à l'air.

Ordinairement, dans la préparation des produits selon l'invention, des quantités relativement importantes d'un composé oxygéné hydraté d'un des métaux, tel que l'oxyde de nickel, sera précipité avec des quantités relativement faibles de charge. La proportion de matière précipitée varie un peu avec la dimension des particules de la charge et, en particulier, avec la surface spécifique de celle-ci. D'une manière générale, des proportions de 0,05 à 30 % en volume de charge sont avantageuses dans les compositions métallifères finales. Cependant, avec des particules plus petites, c'est-à-dire, ayant une surface supérieure à $200/D \text{ m}^2/\text{g}$, (D étant le poids spécifique de la charge en g/cm^3), des volumes de charge de 0,05 à 5 % sont préférables. Dans un cas spécialement avantageux, les proportions relatives utilisées sont choisies pour qu'il y ait dans la composition finale métal-oxyde de métal, après réduction, 0,1 à 5 volumes % de charge. Avec des particules relativement grandes, par exemple, d'environ 100 millimicrons, on peut utiliser des volumes de charge atteignant 20 %.

Réduction du mélange contenant la charge

Après avoir déposé le composé de métal à l'état oxydé avec les particules de charge puis lavé et séché le produit, l'opération suivante est la réduction du composé en métal. Cette réduction peut être effectuée avantageusement en soumettant la masse précipitée à un courant d'hydrogène à une température un peu élevée. Toutefois, la température

dans toute la masse ne doit pas dépasser la température de frittage des particules de la charge. Un moyen d'éviter le frittage prématuré consiste à placer le produit dans un four à température réglée et à faire passer lentement de l'hydrogène. De cette manière, la réduction n'est pas suffisamment rapide pour dégager de grandes quantités de chaleur et accroître la température du four.

L'hydrogène servant à la réduction peut être dilué avec un gaz inerte tel que l'azote afin de diminuer la vitesse de réaction et d'éviter les surchauffes locales. La chaleur de réaction sera ainsi évacuée dans le courant gazeux. La température à l'intérieur du four peut être encore portée lentement entre 500 et 700°, tout en maintenant un courant d'hydrogène sur le produit à réduire.

Au lieu d'hydrogène ou avec ce gaz, on peut également utiliser de l'oxyde de carbone comme agent réducteur, en particulier aux températures élevées, ou encore du méthane ou d'autres hydrocarbures gazeux. Dans tous les cas, il est important de régler la température au cours de la réduction, non seulement pour éviter un frittage prématuré comme il a été dit plus haut, mais aussi afin qu'il ne se produise pas une réaction excessive entre le composé réductible (tel que l'oxyde de fer, de cobalt ou de nickel) et la charge d'oxyde avant la réduction du composé réductible.

La réduction doit être poursuivie jusqu'à ce que le composé réductible soit à peu près entièrement réduit. Lorsque la réaction est voisine de son terme, il est préférable de porter la température entre 700 et 1 300° pour achever la réduction, mais il faut prendre soin de ne pas dépasser le point de fusion du métal réduit. La réduction doit être effectuée jusqu'à ce que la teneur en oxygène de la masse soit sensiblement réduite à 0, à l'exception de l'oxygène contenu dans la charge d'oxyde. Dans tous les cas, la teneur en oxygène du produit, à l'exception de l'oxygène de la charge d'oxyde, doit être comprise entre 0 et 2 % et de préférence entre 0 et 1 %, mieux encore entre 0 et 0,1 %, en poids.

Un moyen d'estimer la teneur en oxygène d'un produit consiste à mesurer la variation du poids de ce produit par traitement avec de l'hydrogène sec exempt d'oxygène, à 1 300°. Des produits qui ne manifestent qu'une variation de poids de 0 à 0,1 %, dans ces conditions, constituent les produits préférés.

Lorsque la réduction est terminée, la poudre obtenue est parfois pyrophorique et, pour cette raison, il est préférable de refroidir la masse dans une atmosphère inerte et de la rendre encore plus compacte afin de diminuer sa surface, en l'absence d'oxygène, si cela est nécessaire pour empêcher une réoxydation.

Frittage du produit réduit.

Lorsque le précipité a été réduit en métal cor-

respondant, le produit est fritté par chauffage à une température élevée mais qui est cependant inférieure au point de fusion du métal. On observera que si la réduction est effectuée à des températures très élevées, il peut se produire un certain frittage au cours de cette réduction; toutefois, de telles températures ne doivent être atteintes que lorsque la réduction est très avancée et de préférence lorsqu'elle est à peu près complète.

L'opération de frittage garantit que le produit aura peu tendance à se réoxyder à l'air et transforme en outre en oxydes correspondants des matières de charge telles que les carbonates ou oxalates de métaux.

Le frittage du produit est poursuivi jusqu'à ce que sa surface soit abaissée au-dessous de 10 et de préférence au-dessous de 1 m³/g. De tels produits ne sont pas pyrophoriques et peuvent être manipulés à l'air.

Il a été observé que la température nécessaire pour obtenir le degré de frittage voulu dépend du taux de charge dans le métal et qu'en général, plus ce taux est élevé, plus la température de frittage doit être haute, cette température devant être également plus élevée si les particules de charge sont plus petites.

Il est important de ne pas dépasser le point de fusion du métal au cours du frittage et de maintenir pratiquement la température au moins à 50° au-dessous du point de fusion.

Tassement ou compression du produit

Lorsque les produits finals selon l'invention doivent être obtenus sous forme d'objets métalliques denses, la totalité de la masse du métal réduit et de la charge d'oxyde doit être d'abord rendue compacte, ce qui peut se faire en soumettant le produit à des pressions très élevées, à la température ordinaire ou de préférence à une température sensiblement des 2/3 de la température de fusion de l'enrobage du métal, en degrés absolus. Dans certains cas, il est utile de chauffer le produit au cours de l'opération de compression à des températures juste légèrement inférieures au point de fusion. Naturellement, le tassement ou compression peut être effectué simultanément au frittage.

Afin d'obtenir une liaison solide entre les particules de la poudre réduite finement divisée, il peut être avantageux de soumettre à un travail mécanique à chaud ou à froid la composition résultante, par exemple par laminage à chaud, extrusion à chaud ou selon des techniques analogues bien connues en métallurgie. Toutefois, il n'est pas nécessaire d'effectuer un traitement pour améliorer la dispersion, cette dispersion étant obtenue directement par les procédés décrits ci-dessus.

Le produit est de préférence tassé jusqu'à ce que sa densité atteigne au moins 99 % de la densité théorique. De tels produits sont améliorés non seu-

lement en ce qui concerne la résistance mécanique mais aussi la résistance à l'oxydation. Par exemple, la résistance à l'oxydation du fer, du cobalt et du nickel ainsi que d'alliages dans lesquels ces métaux prédominent peut être améliorée au point de pouvoir utiliser ces métaux à 1 000° sans qu'il y ait une oxydation importante. La nécessité d'alliage avec d'autres métaux pour améliorer la résistance à l'oxydation se trouve ainsi supprimée.

Alliages

D'une manière générale, les alliages de fer, cobalt, nickel, cuivre, molybdène, tungstène ou rhénium, contenant des particules d'oxydes de métaux uniformément dispersées dans toute la masse du métal, constituent des produits selon l'invention. Ainsi, des alliages ferreux comme l'acier au nickel, l'acier à haute teneur en molybdène (par exemple Fe 86 %, Mo 14 %), l'acier au nickel et molybdène (par exemple Ni 2 %, Mo 1 %), les alliages de nickel tels que le métal monel (alliages cuivre, nickel), les métaux « Hastelloy » (alliages molybdène, fer, nickel), et les alliages de fer et tungstène, en particulier ceux contenant jusqu'à 20 % de tungstène, forment des produits selon l'invention importants.

Ces alliages peuvent être obtenus directement, par codéposition des oxydes hydratés des métaux avec la charge d'oxyde choisie et réduction au moyen d'hydrogène. Un tel procédé est particulièrement intéressant pour les alliages de fer et de métaux situés au-dessous du fer dans l'échelle des tensions. Ainsi, par exemple, un alliage contenant du nickel et du cuivre peut être préparé par dépôt d'oxyde de nickel hydraté et d'oxyde de cuivre hydraté sur une charge de thorine colloïdale puis réduction. De même, des alliages nickel-molybdène, cobalt-fer-nickel, cobalt-cuivre, nickel-tungstène, ainsi que de nombreux autres peuvent être produits de cette manière. En général, les alliages de métaux situés entre le cuivre et le fer dans l'échelle des tensions peuvent être obtenus de cette manière.

Les produits selon l'invention comprennent donc non seulement les métaux modifiés ci-dessus mais également ces métaux en combinaison les uns avec les autres ou avec certains autres métaux. Dans ce dernier groupe figurent les alliages et produits métalliques contenant des métaux dont les oxydes ont une énergie libre de formation, à 27°, comprise entre 30 et 70 kilocalories par atome-gramme d'oxygène, avec au moins un métal du groupe cité.

Caractérisation des produits

Il doit être entendu, naturellement, qu'en plus des alliages décrits ci-dessus, les produits selon l'invention comprennent les métaux individuels du groupe précité, modifiés avec les particules dispersées d'oxydes réfractaires. Dans les caractérisations ci-après des produits, il sera parfois fait allusion à des compositions de métaux seuls mais

il est évident que ces caractérisations s'appliquent également aux alliages.

Les particules de charge présentes dans les grains de métaux des produits selon l'invention sont uniformément dispersées, c'est-à-dire que ces particules se trouvent à la fois aux limites des grains et à l'intérieur du grain.

Cette dispersion peut être montrée par le microscope électronique, selon des méthodes de reproduction dans lesquelles la surface d'une pièce de métal est polie, gravée, puis on dépose une couche de carbone sur la surface polie et on élimine le métal, par exemple par dissolution dans un acide. Une micrographie au microscope électronique de la pellicule de carbone restante montre que les particules sont uniformément distribuées dans tous les grains du métal et qu'elles ne sont pas concentrées aux limites des grains au point de former des chapelets. On peut par la suite fabriquer des pièces de métaux utiles directement en tassant les poudres métal-oxyde de métal préparées selon l'invention, ce qui supprime la nécessité d'un traitement en vue d'améliorer la dispersion.

L'expression « particules uniformément dispersées » signifie qu'il y a une distribution uniforme des particules d'oxyde réfractaire dans toute zone microscopique individuelle choisie du métal traité, ces zones ayant un diamètre d'environ 10 microns.

Les produits métalliques massifs selon l'invention sont en outre caractérisés par le fait qu'ils sont à peu près exempts de fibres de l'oxyde réfractaire dispersé. Ceci est une conséquence de leur nouveau procédé de préparation dans lequel les particules d'oxyde sont précipitées d'une manière homogène avec un composé oxygéné du métal. Le « fibrage » se rencontre dans les produits connus antérieurement dans lesquels les particules de charge agglomérées sont fragmentées au cours du travail mécanique, par exemple par extrusion, les fragments formés montrant un alignement facilement observable. Un tel alignement constitue un point de départ pour la propagation des craquelures et il conduit finalement à la rupture du métal sous un effort, en particulier à température élevée. La suppression du fibrage est un avantage particulier des nouvelles compositions selon l'invention.

Dans les présents produits, la charge n'est pas fibrée, c'est-à-dire qu'elle n'est pas présente sous forme de cordons. La charge est uniformément dispersée dans toute la masse du métal. Par exemple, si on examine une baguette formée par extrusion, la répartition de la charge est essentiellement la même dans un plan transversal et dans un plan longitudinal. Ceci est illustré dans les figures 3 et 4 du dessin annexé dans lesquelles les points 3 représentent les particules de charge et la surface uniforme 4 entourée par le cadre représente le métal.

Les particules de charge dans les compositions selon l'invention doivent avoir des dimensions inférieures à 1 000 millimicrons, avantageusement comprises entre 5 et 250 millimicrons et de préférence entre 10 et 250 millimicrons. Cette dernière gamme est particulièrement intéressante, les particules de 10 millimicrons étant beaucoup plus difficiles à coaguler ou à gélifier et ainsi plus faciles à maintenir à l'état dispersé au cours des opérations mises en œuvre selon l'invention, que les particules plus petites. Les produits contenant des particules de charge de 10 à 150 millimicrons peuvent être facilement obtenus selon l'invention à partir d'hydrosols colloïdaux. Bien qu'on puisse utiliser de très petites particules, celles-ci sont difficiles à manipuler en raison de leur agglomération facile au séchage et de leur gélification facile en phase liquide. En outre, de très petites particules sont extrêmement réactives. On peut utiliser des particules de 5 millimicrons mais celles de 10 millimicrons sont d'un emploi plus aisé.

Dans la description des produits selon l'invention, une particule de charge d'oxyde est définie comme une masse individuelle cohérente d'oxyde entourée de métal et séparée d'autres masses d'oxyde par du métal. Les particules peuvent être des agrégats d'éléments plus petits réunis ensemble.

Les particules de la charge dans les présentes compositions sont à peu près entièrement entourées par un enrobage de métal qui les maintient séparées.

Les particules sont ainsi isolées et ne sont pas en contact les unes avec les autres, ce qui empêche la coalescence et le frittage de la charge.

Les compositions métalliques dans lesquelles la charge est de la thorine, un oxyde de terre rare ou un mélange d'oxydes des éléments des terres rares de la série du lanthane et de l'actinium, de l'oxyde de magnésium ou, à un degré moindre, du silicate de calcium, manifestent une stabilité exceptionnelle aux essais de longue durée à haute température tels que les essais de rupture sous effort et de fluage. Ces matières conservent beaucoup mieux leurs propriétés que les métaux chargés de silice par exemple, même si la dureté initiale obtenue au cours du traitement est analogue. La raison de cette amélioration semble être en rapport avec l'énergie libre de formation de la charge. Par suite, les compositions préférées pour l'emploi à des températures très élevées, c'est-à-dire entre 800 et 1 000°, comprennent une dispersion, dans un métal du groupe ci-dessus, de particules d'oxyde de 5 à 250 millimicrons, à un volume de charge de 1 à 10 %, l'oxyde présent dans la dispersion ayant une énergie libre de formation à 27°, par atome-gramme d'oxygène de l'oxyde, supérieure à 90 k/cal et de préférence supérieure à 110 k/cal.

En fait, la silice constitue une charge extrême-

ment efficace pour les compositions de métaux qui ne nécessitent pas un chauffage au-dessus de 600 à 700° au cours de leur traitement ou de leur emploi. Dans le cas d'alliages fer-molybdène ou nickel-molybdène, des températures atteignant 1 300° ou légèrement supérieures sont souvent appliquées au cours du traitement. Seuls alors les oxydes très stables sont efficaces comme charges, c'est-à-dire les oxydes ayant une énergie libre de formation très élevée, comme les oxydes des terres rares et l'oxyde de calcium. (Pour les valeurs des énergies libres de formation, voir, par exemple, Smithell, Metal Reference Book, 2^e édition, volume 2, page 592, Interscience Publishers, Inc., New-York, 1955.)

Les compositions de l'invention comprennent une phase continue d'un métal du groupe précédemment indiqué, contenant en dispersion la charge d'oxyde non réductible. Le fait que le métal constitue essentiellement la phase continue peut être montré en tassant la masse réduite pour la rendre compacte, en la frittant et en mesurant la conductivité. La conductivité du métal n'est pas sensiblement modifiée par la présence de l'oxyde si le métal forme une phase continue. Si, au contraire, le métal est dispersé et que l'oxyde constitue la phase continue, la conductivité est très fortement réduite.

Les produits métalliques selon l'invention montrent une isotropie dans leurs propriétés physiques. Ainsi, si l'on mesure une propriété telle que la limite de résistance dans une direction quelconque donnée dans une masse du produit, on trouve que la mesure le long d'un axe à 90° par rapport à cette direction donne une valeur semblable, à savoir dans les 50 %.

Lorsqu'ils sont préparés directement, les produits sont des dispersions uniformes des particules de charge dans le métal. On entend par le terme « uniforme » le fait que l'oxyde est distribué d'une manière à peu près homogène dans toute la masse du métal et que l'oxyde est présent à l'intérieur des grains aussi bien qu'aux limites des grains. En particulier, si on examine une micrographie faite au microscope électronique, obtenue par une méthode de reproduction au carbone, on trouve que le rapport de la concentration des particules d'oxyde le long des grains à la concentration de l'oxyde dans les échantillons est inférieur à 10 et, spécifiquement, compris entre 0,1 et 10. Souvent, les grains sont tellement petits que leurs limites sont difficiles à trouver.

Une telle mesure peut être faite de la manière suivante : on prépare une micrographie par la méthode de reproduction au carbone et on choisit une zone type des limites des grains. On mesure une zone le long du grain sur une distance de 100 D, D étant la dimension moyenne des parti-

cules, et de 2 D de largeur de chaque côté du grain, c'est-à-dire un secteur de 400 D². On compte le nombre de particules sur cette surface, soit N₁ ce nombre. On mesure un autre secteur représentatif de 20 D de chaque côté, de préférence à l'intérieur d'un grain, et à une distance d'au moins 2 D de toute limite de grain, c'est-à-dire une surface de 400 D² qui est un carré. On compte le nombre de particules dans cette surface, soit N₂. Le rapport N₁/N₂ sera compris entre 0,1 et 10 pour les produits conformes à l'invention.

La dimension de grain des produits de l'invention est petite, même après le traitement à haute température. Ainsi, la dimension de grain d'une composition préférée, à savoir une dispersion à 2 % de particules de ThO₂ de 100 millimicrons dans du nickel, est inférieure à 10 microns, même après recuit à une température supérieure à la température de recristallisation du nickel, à savoir un recuit à 1 200°. En général, un tel recuit peut être fait sous vide à une température, en degrés absolus, de 0,75 fois la température de fusion du métal pendant 5 heures. La dimension des grains ci-dessous est mesurée après un tel traitement de recuit.

La dimension des grains peut être déterminée par les méthodes ordinaires de la métallurgie à savoir polissage, gravage et examen de la surface gravée au microscope optique, à un grossissement par exemple de 500. Pour des grains petits, c'est-à-dire inférieurs à 5 microns, la reproduction au carbone de la surface gravée peut être examinée au microscope électronique, par exemple au grossissement 5 000.

Certaines des compositions satisfont au gravage chimique tandis que d'autres sont plus aisément préparées pour l'examen par gravage électrolytique ou gravage thermique sous vide. De telles techniques sont courantes dans l'industrie des métaux et les spécialistes sont à même d'identifier les spectres de grains selon les méthodes publiées dans la littérature métallurgique.

La figure 1 annexée est un dessin au trait montrant ce qu'on observe sur une micrographie d'un produit non chargé. Les grains 2 sont relativement gros et en contact mutuel par des limites bien définies 1. Au contraire, sur une micrographie analogue d'un échantillon du même métal chargé de thorine, les grains sont extrêmement petits. Sur la figure 2, on peut voir la thorine dispersée, en examinant soigneusement cette figure, sous forme de petits points situés à l'intérieur et autour des grains de métal.

Dans les produits selon l'invention, à peu près tous les grains ont une dimension inférieure à 10 microns. Il doit être entendu que la dimension des grains varie, certains étant d'une taille supérieure à la moyenne et d'autres d'une taille infé-

rieure. Dans ces produits, au moins 90 % des grains ont une dimension inférieure à 10 microns.

Les produits ayant une dimension moyenne de grain inférieure à 5 microns sont préférés, ceux ayant une dimension moyenne inférieure à 2 microns étant encore plus intéressants. D'une manière générale, la limite de résistance croît à mesure que la dimension des grains diminue.

Même pour une dimension des grains de 10 microns, la limite de résistance de produits de nickel ou d'alliages de nickel selon l'invention, à 935°, est d'au moins 420 kg/cm² supérieure à celle des produits correspondants ne contenant pas de charge d'oxyde.

Les produits selon l'invention sont particulièrement utiles pour la fabrication de pièces qui doivent conserver leur stabilité dimensionnelle sous de gros efforts à des températures élevées, par exemple des aubes de turbines.

Les exemples suivants illustreront mieux la présente invention sans aucunement en limiter la portée.

Exemple 1. — On prépare une solution de nitrate ferrique en dissolvant 500 grammes de nitrate ferrique hydraté dans de l'eau et en diluant à un litre. Un sol de silice du commerce préparé selon l'exemple 3 du brevet américain n° 2.574.902, contenant des particules sensiblement discrètes d'un diamètre moyen d'environ 17 millimicrons, de rapport SiO₂ : Na₂O en poids d'environ 90 et connu sous le nom « Ludox » HS, est utilisé comme source de charge. Une portion de 1,7 g de cet hydrosol colloïdal (à 30 % de SiO₂) est diluée à un litre. A un volant de 1 l d'eau à la température ordinaire, on ajoute la solution de nitrate ferrique, la solution de « Ludox » diluée et de l'hydroxyde d'ammonium 5N, simultanément mais séparément, à des débits uniformes, tout en maintenant une agitation énergique. On dépose ainsi un enrobage d'hydroxyde ferrique autour des particules de silice. On filtre le mélange obtenu et on le lave pour enlever le nitrate d'ammonium. Le gâteau filtré est séché en étuve à 110° pour éliminer à peu près la totalité de l'eau.

Le produit obtenu est tassé en une billette poreuse que l'on place dans un four à 450° puis on fait passer lentement de l'hydrogène sur la pièce à un débit suffisant pour réduire l'oxyde ferrique en 4 heures. Le courant d'hydrogène est maintenu à un débit constant uniforme au cours de la réduction, pendant 8 heures. On porte ensuite la température à 500° tout en maintenant l'hydrogène pur et sec au même débit et finalement on chauffe à 700° et on augmente le courant d'hydrogène sec de 20 fois pour achever la réduction. Le produit ainsi obtenu est alors comprimé dans une matrice de 25 mm à 450° sous une pression de 3 150 kg/

cm² et finalement extrudé à travers une filière pour former un fil, selon un rapport de réduction de section de 10.

La poudre de fer obtenue a d'intéressantes applications dans la métallurgie des poudres pour la fabrication de pièces en fer. De telles pièces sont intéressantes pour l'utilisation au-dessous d'environ 600°.

Exemple 2. — On prépare une solution de nitrate de nickel en dissolvant 4 362 g de nitrate de nickel hydraté Ni(NO₃)₂·6H₂O dans de l'eau et en diluant à 5 litres. Un sol de thorine, stabilisé avec une trace d'acide nitrique, contenant des particules sensiblement discrètes de diamètre moyen de 5 à 10 millimicrons environ, est utilisé comme source de charge. Une portion de 28,8 g de cet hydrosol colloïdal (à 26 % de ThO₃) est diluée à 5 litres. A un volant de 5 litres d'eau à la température ordinaire, on ajoute la solution de nitrate de nickel, le sol de thorine dilué et une solution d'hydroxyde d'ammonium et de carbonate d'ammonium, séparément mais simultanément, à des débits uniformes, tout en maintenant une agitation très vigoureuse. Au cours de la précipitation, le pH dans le récipient de réaction est maintenu à 7,5. On dépose ainsi un précipité d'hydroxyde et carbonate de nickel avec les particules de thorine. Le mélange obtenu est filtré puis lavé pour enlever le nitrate d'ammonium et le gâteau filtré est séché au four à 300°.

On pulvérise le produit obtenu dans un broyeur à marteau de manière que les particules passent au tamis de 0,045 mm, on place la matière pulvérisée dans un four et on chauffe à 500°. On fait passer lentement de l'hydrogène sur la poudre à un débit suffisant pour réduire l'oxyde nickel en une période de 4 heures. Le courant d'hydrogène est maintenu à un débit constant uniforme au cours de la réduction, pendant 8 heures. On élève ensuite la température à 700° et on augmente considérablement le courant d'hydrogène sec et pur, et finalement on porte la température à 750° pour achever la réduction. Le produit obtenu est ensuite comprimé dans une matrice de 25 mm sous une pression de 3 150 kg/cm², fritté en atmosphère d'hydrogène sec en élevant lentement la température à 1 200° en 6 heures en vue de réduire les dernières traces d'oxyde de nickel et d'accroître encore la densité du produit compact « vert » usiné à un diamètre de 18 mm et finalement extrudé pour former une baguette d'environ 5 mm de diamètre.

Le nickel ainsi obtenu, modifié avec 1 % en volume de thorine, constitue un exemple d'un produit selon l'invention. Après recuit à 1 200°, la limite de résistance (à 0,2 % de tolérance) mesurée à 815° est de 1 100 kg/cm².

La limite de résistance d'un échantillon de nickel

obtenu d'une manière analogue mais sans thorine est de 200 kg/cm² à la même température de 815°. ce qui montre que l'amélioration de la limite de résistance obtenue, à 815°, est supérieure au facteur 5. L'allongement à 815° de l'échantillon nickel-thorine est de 10 % tandis qu'il est de 14 % pour le nickel non modifié. Ainsi, l'allongement ne diminue que de 23 %.

Les grains, dans la baguette nickel-thorine obtenue, même après un recuit de 5 heures à 1 200° dans de l'argon pur, ont une dimension moyenne d'environ 5 microns.

On prépare des micrographies au microscope électronique, par la méthode de reproduction, de la thorine, à partir de la surface polie de ce produit Ni-ThO₂. Il est évident d'après ces micrographies que la thorine est répartie d'une manière homogène dans toute la masse du métal. On entend par là que si on examine une surface d'environ 10 microns carrés et que l'on détermine le nombre de particules dans cette surface, on trouve un nombre approximativement égal (à \pm environ 20 %) au nombre de particules trouvé dans une micrographie électronique prise sur d'autres surfaces de l'échantillon. Les particules de thorine se trouvent réellement à l'intérieur des grains du métal ainsi qu'aux limites des grains. Cependant, il n'y a pas de concentration de particules aux limites des grains.

Les micrographies électroniques sont préparées de la manière suivante : on coupe une baguette de nickel de 5 mm contenant de la thorine dispersée et on polit la section électrolytiquement, on nettoie la surface polie et on la sèche dans de l'alcool éthylique. On place les échantillons dans un évaporateur à vide élevé où l'on fait un vide de 10⁻⁵ mm de mercure puis on réunit deux électrodes en carbone à l'intérieur de l'évaporateur et on fait passer le courant jusqu'à ce que l'arc éclate. Il se dépose ainsi une pellicule très mince de carbone sur la surface polie.

On trace ensuite sur cette surface recouverte de carbone, à l'aide d'une lame bien affûtée, un quadrillage formé de carrés de 1,5 mm de côté, puis on place l'échantillon dans une capsule plate contenant une solution à 2 % d'acide nitrique. En quelques secondes les carrés de carbone sont détachés de la surface du métal par le gravage chimique et ils flottent à la surface de la solution. On les examine au microscope électronique.

La solution d'acide nitrique est utilisée pour enlever le carbone car l'acide attaque le métal de base sans attaquer aucunement ni l'oxyde ni le carbone.

Tous les échantillons sont photographiés sous le microscope électronique aux grossissements de 1 250 et 5 000 respectivement et on fait des reproductions au grossissement 5 000 à partir du négatif

de grossissement 1 250 et au grossissement 20 000 à partir du négatif au grossissement 5 000. La présence des lignes de gravage thermique est nettement observable sur la reproduction au grossissement 20 000.

L'examen de la structure montre qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle de la thorine dans le sens de l'extrusion. L'examen des micrographies électroniques dans des directions longitudinale et transversale par rapport à la direction de l'extrusion montre un aspect sensiblement identique. L'examen de ces micrographies ne permet donc pas de déterminer la direction de l'extrusion.

La résistance mécanique à température élevée du produit de cet exemple est un grand nombre de fois supérieure à celle d'un échantillon comparable de nickel sans thorine. Un aspect particulièrement remarquable des propriétés à haute température de ce produit est que ces propriétés ne sont pratiquement pas modifiées par une exposition de plus de 100 heures à des températures dépassant 900°, au contraire de l'instabilité des alliages usuels durcis par précipitation ou vieillissement.

Exemple 3. — On applique un procédé semblable à celui de l'exemple 2 pour préparer une composition comprenant 3 % en volume d'un mélange d'oxydes de terres rares dans du cobalt. Les oxydes mixtes sont incorporés dans le cobalt sous la forme d'un hydrosol colloïdal préparé par réaction de l'ammoniaque avec les chlorures des métaux.

La source d'oxyde de terre rare mixte est l'oxyde de didyme. Le sol d'oxyde de didyme est obtenu par peptisation d'oxalate de didyme calciné dans de l'acide nitrique dilué. On effectue la précipitation, la filtration, le lavage, le séchage et la réduction comme dans l'exemple 1, sauf que la réduction finale est effectuée à 900°.

La poudre modifiée cobalt-oxyde de didyme obtenue selon cet exemple est un produit selon l'invention. La poudre est constituée par des particules de cobalt métallique avec des particules d'oxyde de terre rare de 100 millimicrons dispersées dans toute la masse du cobalt. Les particules de poudre de cobalt ont en moyenne une dimension de 100 microns. La poudre a une surface spécifique inférieure à 0,1 m²/g et une teneur en oxygène, à l'exception de l'oxygène des oxydes de terre rare, de 0,15 %. Elle ne forme pas une masse pyrophorique, c'est-à-dire qu'elle ne s'oxyde pas ou ne s'échauffe pas par exposition à l'air et après avoir été exposée à l'air à la température ordinaire, la teneur en oxygène n'est pas sensiblement modifiée.

Cette poudre est transformée en une baguette métallique par tassement et extrusion. Après recuit pendant une heure à 1 100°, la dimension des

grains de métal est d'environ 3 microns. La dispersion des particules d'oxydes de terres rares est homogène et il ne se manifeste pas de phénomène de « fibrage », c'est-à-dire d'alignement des particules dans le sens de l'extrusion.

D'une manière semblable, ces oxydes de terres rares (La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , et Sm_2O_3) peuvent être incorporés dans du fer ou dans du nickel. De tels produits sont intéressants en eux-mêmes ou pour des mélanges, selon les méthodes de la métallurgie des poudres, de ces métaux modifiés avec des métaux non modifiés comprenant le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le molybdène et le tungstène.

Exemple 4. — Cet exemple est analogue à l'exemple 2, sauf que l'on utilise 10 fois plus de ThO_2 et que l'on obtient ainsi une poudre de nickel renfermant 10 % en volume de ThO_2 . Dans ce cas, les stades finals de la réduction et du frittage sont effectués à 950°.

La poudre nickel-thorine ainsi produite constitue un exemple d'un produit préféré selon l'invention. Elle constitue un agrégat formé de particules de métal poreuses d'environ 100 microns. Ces particules forment une poudre non poussiéreuse et non pyrophorique qui convient pour être utilisée dans les applications de la métallurgie des poudres. La matière agrégée consiste en des particules discrètes de thorine colloïdale emprisonnées ou dispersées dans un réseau du nickel métal. Par suite de la présence de la thorine dans cette matière agrégée, les grains dans le nickel sont extrêmement petits, de l'ordre de 1 micron ou même moins.

La poudre présente une surface spécifique de 2,4 m²/g et une teneur en oxygène, à l'exception de la thorine, de 0,5 %.

Cette poudre est utilisée pour élaborer un produit métallique par extrusion d'une billette de 18 mm à 6 mm à une température d'extrusion de 1 200°. Cette baguette de métal a une dureté Rockwell A de 66. Après recuit pendant une heure à 1 200° sous vide, la dureté n'est pas modifiée.

La résistance à la rupture sous effort à 100 heures d'un échantillon de cette baguette est de 500 kg/cm² à 985°. La limite de résistance, avec une tolérance de 0,2 %, est de 1 150 kg/cm² à 985° tandis qu'un échantillon témoin de nickel sans thorine a une limite de résistance de 90 kg/cm² à la même température de 985°. L'allongement de l'échantillon nickel-thorine est de 3 % et il est de 14 % pour le témoin. Le taux d'allongement de l'échantillon nickel-thorine est donc d'environ 20 % de celui du nickel sans thorine.

Exemple 5. — Cet exemple est semblable à l'exemple 2, sauf que l'on y prépare un produit à 2 % en volume de thorine dans du nickel. Le produit obtenu est une poudre pulvérulente formée d'une masse de particules de nickel ayant une dimen-

sion de 100 à 200 microns dans laquelle sont uniformément dispersées des particules de ThO_2 de 50 millimicrons. La poudre a une surface de 1 m²/g et un poids spécifique apparent de 1,9 g/cm³.

Cette poudre est comprimée en une billette qui a un poids spécifique de 4,8 g/cm³. La billette est frittée dans l'hydrogène, la température au cours du frittage étant portée à 1 200° en 12 heures. Cette température est maintenue pendant 6 heures.

En plus de la finesse du grain, de l'absence de fibrage, de la conservation de la dureté au recuit, de la résistance à la traction et de la limite de résistance élevées (améliorées d'environ 8 fois par rapport au nickel témoin, aussi bien à 815° qu'à 985°), le produit travaillé ainsi obtenu est caractérisé par une meilleure résistance à l'oxydation.

La vitesse d'oxydation, déterminée par l'augmentation de poids par unité de surface par chauffage à l'air à 1 200°, est sensiblement équivalente à la vitesse d'oxydation du nickel non modifié à 815°. La vitesse d'oxydation du produit nickel-thorine est sensiblement équivalente à celle du nichrome travaillé (80 Ni-20 Cr).

Exemple 6. — Cet exemple décrit un produit fer-nickel contenant en dispersion 5 % en volume de thorine, la thorine étant initialement sous forme de particules colloïdales de 5 à 10 millimicrons.

L'appareil servant à préparer le dépôt d'oxy-carbonate hydraté de fer-nickel sur la charge d'oxyde colloïdal est un réservoir en acier inoxydable à fond conique. Le fond de ce réservoir est relié à une tuyauterie en acier inoxydable à laquelle sont fixés trois tubes en T d'introduction, le circuit passant ensuite par une pompe centrifuge d'une capacité de 75 l/m, et de la pompe retournant au réservoir. Initialement, le réservoir est chargé de 7,5 litres d'eau. Des volumes égaux des 3 solutions contenant les quantités voulues des réactifs sont alors ajoutés au milieu du courant de circulation par un tube de 3 mm de diamètre relié aux tubes en T. Ces solutions sont ajoutées à des débits réguliers équivalents en une période d'environ une demi-heure. Par le premier T on fait arriver une solution de nitrate de fer et nitrate de nickel préparée en dissolvant 2 190 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et 169 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau et en diluant à 3,7 litres. Par le second T on ajoute 3,7 litres de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 3,5 molaire et par le troisième T, 3,7 litres d'un sol de thorine obtenu en diluant avec de l'eau 60 g d'hydrosol à 36 % de ThO_2 . L'hydrosol de thorine est très fluide et contient des particules de 5 à 10 millimicrons.

Les solutions sont ajoutées simultanément, la pompe étant en marche et les débits étant réglés uniformément par des débitmètres. Le pH de la solution dans le réservoir est pris à des intervalles fréquents pour assurer une opération convenable.

le pH final étant de 7,7. On fait circuler la suspension pendant quelques minutes lorsque l'addition des réactifs est terminée puis on pompe la solution sur un filtre. Le précipité est filtré et lavé à l'eau puis séché à environ 300° pendant 24 heures.

Le produit est ensuite pulvérisé par un broyage dans un broyeur à marteau et tamisé de façon à passer au tamis à maille de 0,045 mm d'ouverture.

Le produit est alors placé dans un four à une température d'environ 100° et on fait passer lentement dans le four, sur la poudre séchée, un mélange d'argon et d'hydrogène soigneusement desséché et débarrassé d'oxygène. On élève lentement la température du four pendant une période d'une heure et on augmente progressivement le courant d'hydrogène ainsi que la température du four jusqu'à ce qu'on atteigne 600° puis on fait passer sur l'échantillon un grand excès d'hydrogène afin d'achever la réduction. Finalement, la température est portée à 950° tout en continuant à faire passer l'hydrogène. On obtient de cette manière une poudre fer-nickel contenant 5 % en volume de thorine. Cette poudre a une surface inférieure à 1 m²/g.

La poudre est refroidie à la température ordinaire avant d'admettre l'air dans la chambre de réduction. Cette poudre est formée de particules de thorine de 70 millimicrons uniformément dispersées dans une masse nickel-fer. Ces particules sont pulvérulentes et ont une dimension d'environ 100 microns. La thorine a un point de fusion supérieur à 2800° et une énergie libre de formation, à 1000°, de 119 kcal par atome-gramme d'oxygène.

L'analyse donne comme teneur en oxygène de cette poudre, à l'exception de l'oxygène de la thorine, moins de 0,01 %. La poudre n'est pas pyrophorique, sa densité apparente est de 2,5. La dimension moyenne des grains du métal est inférieure à 2 microns et la dimension du grain n'est pas modifiée même après un recuit à 1100°.

Exemple 7. — Cet exemple décrit un produit cobalt-nickel modifié avec 2,5 % en volume de thorine, ce produit étant intéressant pour obtenir un alliage pour hautes températures, amélioré.

La préparation se fait d'une manière générale comme dans l'exemple 6, sauf pour ce qui suit; les solutions sont : *a* 1 125 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 2 470 de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 5 litres d'eau; *b*. 57,4 g d'un sol de ThO_2 à 36,4 % de matière solide, dilué à 5 litres, et *c* 1 900 g de $(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ en solution dans l'eau et dilué à 5 litres. La réduction est effectuée à 500/600° et le frittage dans l'hydrogène pendant une demi-heure à 850°.

Cette poudre (passant au tamis à maille de 0,045 mm d'ouverture) de nickel-cobalt modifié est avantageuse pour le mélange avec d'autres poudres de métaux.

La poudre est constituée par une masse d'alliage

cobalt-nickel dans laquelle sont uniformément dispersées les particules de thorine de 100 millimicrons. La poudre a une surface de 1,8 m²/g et sa teneur en oxygène, à l'exception de la thorine, est de 0,1 %; elle n'est pas pyrophorique. Exposée à l'air à la température ordinaire, sa teneur en oxygène reste pratiquement constante.

Exemple 8. — On prépare directement un alliage modifié fer, molybdène, nickel de la manière suivante : des solutions de *a* 3 220 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 322 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans 5 litres d'eau, *b* 1 980 g de ThO_2 colloïdale (à 6,11 % de matière solide sous forme de particules de 5 à 10 millimicrons) dilués à 5 litres et *c* 4 litres de NaOH 5 N sont ajoutés simultanément mais séparément à un volant de 5 litres d'une solution contenant 757 g de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le pH de la solution finale est de 10.

Le précipité est lavé à plusieurs reprises jusqu'à ce que la teneur en sodium soit inférieure à 0,1 % de la matière solide puis le produit est séché, réduit à 700° et fritté à 1300° dans de l'hydrogène pur et sec jusqu'à ce que la teneur en oxygène du métal réduit, à l'exception de la thorine, soit inférieure à 0,1 %. La poudre de métal obtenue contient 10 volumes pour 100 de ThO_2 sous forme de particules de dimension colloïdale et cette poudre sert à obtenir des alliages améliorés nickel, molybdène, fer.

La poudre a une surface de 1 m²/g, un poids spécifique apparent de 2,3 g/cm³ et contient 0,4 % d'oxygène en plus de l'oxygène présent dans la charge d'oxyde.

Les grains du métal dans la poudre sont inférieurs à 2 microns et la grosseur des grains n'est pas modifiée par un recuit à 1100°.

Exemple 9. — On prépare de la manière suivante un échantillon de 10 volumes pour cent de thorine dans un alliage à 85 % de nickel et 15 % de molybdène : à un volant de 5 litres de solution contenant 303 g de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on ajoute : *a* 5 litres de solution à 370 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *b* 5 litres d'un hydrosol de thorine contenant 98 g de ThO_2 sous forme de particules de 10 millimicrons, et *c* 4,15 litres de NaOH à 20 %. Le pH final est de 7,4.

Le précipité est lavé, séché puis réduit comme dans l'exemple 8.

Exemple 10. — Avec des oxydes de terres rares mixtes colloïdaux (préparés à partir de chlorure de didyme) et de nitrate ferrique, on prépare une composition à 3 volumes % de ces oxydes dans du fer. Lorsque cette matière est extrudée en baguettes de 6 mm, comme dans les exemples précédents, on obtient un fer modifié ayant une limite de résistance de 800 kg/cm² à 815°. L'examen métallurgique de la partie extrudée montre que l'oxyde de terres rares est uniformément dispersé

sous forme colloïdale dans toute la masse du fer. La dimension des particules de la charge dans le produit final est de l'ordre de 55 millimicrons.

Exemple 11. — Cet exemple décrit un produit selon l'invention dans lequel une charge fibreuse, à savoir de l'alumine, est utilisée pour améliorer les propriétés du fer.

L'alumine fibreuse est préparée en traitant en autoclave une solution aqueuse diluée de chlorohydro, $\text{Al}(\text{OH})_3\text{Cl}$, à 140° . Le colloïde d'alumine fibreuse ainsi obtenu a une surface de $243 \text{ m}^2/\text{g}$ et renferme environ 2 % de matière solide.

A une solution colloïdale renfermant 1,8 g de Al_2O_3 , on ajoute deux solutions contenant a 120 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et b 36 g de NaOH . Il se forme un précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans lequel sont noyées des fibres colloïdales d'alumine.

Ce précipité est lavé par centrifugation et remis en suspension dans de l'eau, ceci à plusieurs reprises. Le gâteau obtenu est séché puis broyé de manière à passer au tamis à maille de 0,105 mm d'ouverture.

La poudre est ensuite soumise à l'action d'un courant d'hydrogène, la température étant lentement élevée à 979° . La poudre de fer frittée obtenue contient 20 % en volume de Al_2O_3 . Cette poudre est ensuite tassée en une masse de métal dense. Les grains de métal dans cette masse compacte sont inférieurs à 1 micron.

Exemple 12. — On prépare un échantillon de nickel à 36 % de Al_2O_3 en volume à partir des solutions suivantes : a 3 053 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solution dans de l'eau et dilués à 5 litres avec de l'eau distillée, b 1 589 g d'un sol à 8,9 % d'alumine contenant des particules d'alumine sphériques discontinues de 25 millimicrons, dilué à 5 litres avec de l'eau distillée et c 4,5 litres d'une solution à 25 % de carbonate d'ammonium. Ces solutions sont ajoutées à 5 litres d'eau distillée en 42 minutes, période au cours de laquelle le pH est maintenu entre 7,4 et 7. La purification terminée, le gâteau est lavé 4 fois avec chaque fois 3 litres d'eau distillée puis le gâteau humide est séché pendant une nuit à 240° , ce qui laisse 978 g de matière. Le gâteau séché est alors chauffé pendant 2 heures à 450° , ce qui donne 813 g de produit qui est micropulvérisé de manière à passer au tamis à maille de 0,15 mm d'ouverture.

La matière micropulvérisée préparée ci-dessus est réduite à 1100° pendant 19 heures. Le point de rosée de l'hydrogène à la sortie est -50° . On obtient 504 g de produit, ce qui correspond à un rendement global de 82,8 %, rapporté à 10 moles Ni , 142 g Al_2O_3 .

Exemple 13. — Selon le procédé de l'exemple 2 et en remplaçant l'hydrosol de ThO_2 par l'hydrosol d'oxydes de terres rares, on prépare une poudre de métal pulvérulente contenant 2 % en volume

d'oxydes de terres rares dans du nickel.

Cette poudre a une surface de $0,9 \text{ m}^2/\text{g}$ et un poids spécifique apparent de $1,77 \text{ g}/\text{cm}^3$. Pressée à froid sous une pression de $4\,700 \text{ kg}/\text{cm}^2$, on obtient une billette « verte » d'un poids spécifique apparent de $5 \text{ g}/\text{cm}^3$. Cette billette est frittée sous vide à $1\,200^\circ$ et extrudée dans un rapport de réduction de section de 16.

La baguette extrudée a une limite de résistance à 985° de $730 \text{ kg}/\text{cm}^2$ et un allongement de 25 %. Tous les grains de nickel du produit sont inférieurs à 10 microns, même après un recuit à $1\,100^\circ$.

Exemple 14. — Cet exemple décrit une poudre nickel-alumine préparée à partir de particules de Al_2O_3 de 100 millimicrons.

L'appareil utilisé pour préparer l'hydrosol d'alumine gamma consiste en un brûleur ayant un petit orifice central, une ouverture annulaire entourant cet orifice central et une série de petits trous disposés annulairement, entourant les autres ouvertures. Ces trous extérieurs sont reliés à une source d'oxygène et de gaz d'éclairage et orientés de manière qu'un cône de flamme puisse passer au-delà des ouvertures centrales. L'ouverture annulaire est reliée à une source d'azote sec qui sert d'écran gazeux pour protéger les gaz venant de l'orifice central des produits de réaction de la flamme, jusqu'à ce que ces gaz se soient éloignés suffisamment après l'extrémité du brûleur et dans la zone de la flamme. L'orifice central est relié à un réservoir contenant du chlorure d'aluminium anhydre et dans lequel on fait passer de l'azote sec comme gaz véhicule. Le réservoir du chlorure d'aluminium est chauffé dans un four à tube vertical tandis que tous les autres tubes, y compris le bec du brûleur, sont chauffés dans un four à tube horizontal. Ainsi, le chlorure d'aluminium est maintenu entre 190 et 210° afin de maintenir un courant de 30 à 50 grammes de chlorure d'aluminium par heure et les tubes amenant ce gaz au brûleur sont chauffés à 250° environ pour éviter toute condensation du chlorure.

La réaction d'hydrolyse étant extrêmement rapide, l'écran d'azote est insuffisant pour empêcher l'accumulation d'alumine sur le bec du brûleur. En conséquence, on utilise une spatule oscillante pour enlever l'alumine accumulée sur l'orifice. Pour augmenter la durée de contact de l'alumine dans la flamme, un tube de verre de 21 cm (31 mm de diamètre intérieur) est placé juste derrière le bec du brûleur et coaxialement avec celui-ci afin d'accroître la longueur de la flamme. Les particules d'alumine sont recueillies directement dans de l'eau en dirigeant la flamme sur un cylindre de verre tournant refroidi intérieurement par un courant d'eau et dont la surface est humidifiée par une immersion partielle du cylindre dans un plateau de verre contenant de l'eau. Les particules col-

loïdales sont ainsi recueillies dans l'eau du plateau.

On suppose que la température maximum de la flamme est de $1800-1900^{\circ}$ et que la durée de contact totale dans la flamme est de 0,02 à 0,05 seconde. L'oxygène et le gaz d'éclairage arrivent chacun à un débit de 3,3 litres/minute et l'azote servant d'écran au débit de 250 cm³/minute, l'azote qui passe dans le chlorure d'aluminium ayant un débit de 300 cm³/minute.

La suspension d'alumine recueillie dans le plateau de verre contient également une quantité considérable d'acide chlorhydrique qui provoque la coagulation et le dépôt de l'alumine. Ainsi, la majeure partie de l'acide peut être éliminée par décantation et, en diluant avec de l'eau, l'alumine est peptisée.

La surface spécifique du produit séché est de 12 m²/g, ce qui correspond à des particules de Al₂O₃ ayant un diamètre d'environ 120 millimicrons. Une micrographie électronique des particules montre que ce sont des sphères discrètes.

En utilisant comme source de charge un hydrosol préparé de cette manière, on obtient un nickel à 30 % en volume d'alumine. Le procédé est semblable à celui de l'exemple 4, en remplaçant la thorine par le sol d'alumine.

Exemple 15. — On prépare un alliage de nickel à 30 % de cuivre contenant 2 % en volume de thorine selon la technique de l'exemple 2, à partir des solutions suivantes : a 5 litres de nitrate des métaux contenant 1 740 g de Ni (NO₃)₂·6H₂O et 561 g de Cu (NO₃)₂·3H₂O, b 5 litres d'une solution saturée de carbonate d'ammonium et c 5 litres d'un sol de thorine à 2,8 % de matière solide.

Exemple 16. — On prépare une poudre nickel-zircone contenant 3 % en volume de zircone selon la technique de précipitation de l'exemple 2. L'hydrosol de zircone utilisé pour cette dernière préparation contient des particules de ZrO₂ ayant un diamètre d'environ 10 millimicrons. Le sol de zircone à 10 % de matière solide possède une viscosité relative par rapport à l'eau de 1,4. Il est préparé par traitement en autoclave d'une solution molaire de ZrO(NO₃)₂ à 200° et peptisation du précipité obtenu dans l'eau distillée. La composition d'oxyde de nickel et de zircone est réduite à 650° et la poudre est frittée à 850°.

Exemple 17. — On prépare de la manière suivante une poudre Co-Ni-W contenant 6 % de thorine : on utilise un appareil semblable à celui de l'exemple 2 qui est initialement chargé avec 7,5 litres d'eau. On ajoute 5 litres de chacune des quatre solutions d'alimentation suivantes : a. 2 040 g de Co (NO₃)₂·2H₂O et 373 g de Ni (NO₃)₂·6H₂O dans 5 litres d'eau, b. 165 g de (NH₄)₆W₂O₂₄·4H₂O en solution dans l'eau et dilués à 5 litres, c. 640 g d'hydrosol de thorine à 6,3 % de matière

solide ayant des particules ThO₂ colloïdales de 5 à 10 millimicrons, dilués à 5 litres et d. 4 litres d'une solution à 30 % de carbonate d'ammonium dilués à 5 litres.

Ces solutions sont ajoutées simultanément, la pompe étant en marche, les débits d'addition sont réglés par des débit-mètres et les courants sont introduits dans une zone de très forte turbulence. Le précipité formé est filtré, lavé, séché et pulvérisé de manière à passer au tamis à maille de 0,045 mm d'ouverture.

Le produit ainsi obtenu est ensuite réduit par l'hydrogène comme dans l'exemple 2, la température de réduction finale étant de 1 075°. L'analyse de la poudre de métal contenant ThO₂ indique une teneur en oxygène supérieure de 0,02 % à l'oxygène présent dans la thorine.

Exemple 18. — On utilise dans cet exemple un sol de silice du commerce comme source de charge et l'appareil de réaction est constitué par un cylindre en acier inoxydable avec fond conique muni des raccords permettant de pomper le fluide du fond de l'appareil par une tuyauterie de 12 mm de diamètre et de le renvoyer à l'appareil. Les solutions peuvent être introduites dans le système par trois tubes en T séparés placés sur le circuit extérieur.

Les solutions sont a 1 litre de molybdate d'ammonium (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O en solution aqueuse préparé par dissolution de 177 g de molybdate dans l'eau, ajustement du pH à 3,5 avec de l'acide chlorhydrique concentré et addition de 7,5 g de N₂H₄·H₂O pour réduire le molybdène à la valence 5, b 1 litre d'ammoniaque aqueux contenant 1,5 mole de NH₃ et c 7,63 g d'un sol colloïdal de silice (30 % de SiO₂, SiO₂ : Na₂O 90, particules de silice de 17 mμ, sphériques et discrètes, préparé de la manière décrite à l'exemple 3 selon le brevet américain 2.574.902 déjà cité) dilués à 1 litre. Ces solutions sont introduites dans l'appareil de réaction (qui contient 1 litre d'eau) simultanément mais séparément au débit de 50 cm³ pour chaque solution. Le pH de la suspension finale est sensiblement de 8.

Le précipité d'hydroxyde de molybdène sur les particules de silice est récupéré par filtration et lavage et le produit est séché à 240°. Ce produit est ensuite réduit à 550° dans un lent courant d'hydrogène, en 5 heures. La réduction est poursuivie pendant 16 heures à 750°. Le produit obtenu est une poudre de molybdène contenant 10 % en volume de silice finement divisée dispersée. Par tassement jusqu'à plus de 90 % de la densité théorique, on obtient un produit métallique solide ayant une résistance à l'oxydation à température élevée notablement accrue par rapport à un produit analogue ne contenant pas de silice.

Des produits semblables sont préparés à partir

d'hydrosols colloïdaux de thorine, de zircon, d'oxyde de titane, de carbonate de calcium, d'alumine et d'alumino-silicates à la place du sol de silice. En utilisant 4 tubes en T au lieu de 3, on peut préparer du molybdène contenant deux oxydes, à savoir de la silice et de la zircon.

Exemple 19. — Par un procédé de dépôt semblable à celui de l'exemple 1, on prépare un produit à 3 % en volume de zircon dans du molybdène. On utilise à cette fin 3 solutions : *a* 862 g. de MoCl_5 dans 3 litres d'eau, *b* 190 g d'un sol de ZrO_2 (à 25,3 % de matière solide) contenant des particules de zircon de 10 millimicrons, dilués à 3 litres d'eau et *c*. 3 litres de NH_4OH 7N. Le précipité obtenu est filtré, lavé, séché, réduit dans l'hydrogène, tassé en une billette de 18 mm de diamètre et extrudé en une baguette de 6 mm.

Exemple 20. — On utilise dans cet exemple un sol de silice du commerce comme source de charge et l'appareil de réaction est constitué par un cylindre en acier inoxydable à fond conique muni des raccords permettant de faire circuler le fluide au moyen d'une pompe du fond de l'appareil par une canalisation de 12 mm de diamètre et de le renvoyer au réacteur. Les solutions d'alimentation peuvent être introduites dans le système au moyen de tubes en T séparés placés sur le circuit extérieur.

Les solutions utilisées sont : *a* 5 litres de nitrate de cuivre contenant 15 moles de cuivre, *b* 5 litres d'ammoniaque aqueux contenant 22,5 moles de NH_3 et *c* 3,6 g de sol colloïdal de silice (30 % SiO_2 , $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 90, particules de silice de 17 m μ sphériques et discrètes) dilués à 5 litres. Ces solutions sont introduites dans l'appareil (qui contient 25 litres d'eau) simultanément mais séparément à un débit de 275 cm³/minute pour chaque solution. Le pH final de la suspension est de 5,8.

Le précipité de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ sur les particules de silice est récupéré par filtration et lavage. Le produit est séché à 250°, ce qui forme un produit $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$ que l'on réduit à 400° dans un lent courant d'hydrogène en 5 heures, plus de 95 % de l'oxygène de l'oxyde CuO étant éliminé. La réduction est poursuivie pendant encore 3 heures à 600° et le produit final est tassé dans une presse sous une pression de 3 150 kg/cm² en une billette de 25 mm qui est finalement forgée et laminée à froid à une épaisseur de 1,5 mm. A ce stade, la masse a atteint une densité de 99 % de la densité théorique, c'est-à-dire que la densité apparente est de 99 % de la densité absolue.

Exemple 21. — L'appareil de réaction utilisé pour préparer le précipité d'oxyde de cuivre hydraté sur la charge d'oxyde colloïdal consiste en un réservoir en acier inoxydable à fond conique, ce fond étant relié à une tuyauterie en acier inoxydable elle-même fixée à 3 tubes d'introduction en

T. Le circuit est relié à une pompe centrifuge d'une capacité de 75 litres/minute, d'où il retourne au réservoir.

Initialement, le réservoir contient 19 litres d'eau. Des volumes égaux de 3 solutions contenant les quantités voulues des réactifs sont ajoutés au milieu du courant par un conduit de 3 mm de diamètre relié aux tubes en T. Ces solutions sont ajoutées à des débits réguliers équivalents, en une période d'une demi-heure environ. Par le premier des tubes en T on introduit une solution de nitrate de cuivre, par le second de l'ammoniaque aqueux et par le troisième l'oxyde colloïdal (zircon). On utilise 7,5 litres de chacun des réactifs, à savoir une solution 3 fois molaire de nitrate de cuivre, une solution 4,6 N d'ammoniaque et un hydrosol de zircon stabilisé au nitrate renfermant 14 g de ZrO_2 . Le sol de zircon contient des particules colloïdales anhydres de 10 à 100 millimicrons, le diamètre moyen des particules étant d'environ 65 millimicrons.

Les solutions sont introduites dans l'appareil simultanément, la pompe étant en marche. Le débit d'addition est réglé uniformément au moyen de débitmètres. Le pH de la solution dans le réservoir est pris à de fréquents intervalles pour assurer une bonne opération. Le pH final est de 6,5. On fait circuler la bouillie pendant quelques minutes lorsque l'addition des réactifs est terminée puis on pompe la solution dans un filtre. On récupère environ 95 % du cuivre sous forme de précipité d'hydroxyde. Le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché pendant 72 heures aux environs de 200°.

Le produit est ensuite placé dans une étuve à une température d'environ 100° dans laquelle on fait passer lentement, sur la poudre séchée, un mélange d'argon et d'hydrogène qui a été soigneusement débarrassé d'oxygène et séché. On élève lentement en une heure la température du four et on augmente progressivement le débit d'hydrogène en élevant la température jusqu'à ce qu'on atteigne 500° puis on fait passer un gros excès d'hydrogène sur l'échantillon pour terminer la réduction. Finalement, la température est portée à 600° tout en continuant à faire passer l'hydrogène. On obtient de cette manière une poudre de cuivre finement divisée contenant 2,5 % en volume de zircon.

La poudre de cuivre est pressée à froid jusqu'à une densité de 80 % de la densité théorique sous une pression de 6 300 kg/cm² puis on effectue un frittage à 900° sous vide jusqu'à 91 % de la densité théorique et finalement on lamine le produit à 800° pour réduire l'épaisseur de moitié. Après recuit à 400°, la dureté Rockwell E est de 87, la limite de résistance 3 300 kg/cm² et l'allongement 25 %, tandis que pour un témoin de cuivre sans

charge, la dureté tombe d'environ 93 à moins de 40.

L'examen micrographique du cuivre contenant ZrO_2 révèle une fine structure de grain et le grossissement à 750 ne met pas la charge en évidence, ce qui indique que la zircone se trouve dans le cuivre sous la forme d'une dispersion homogène à l'état très finement divisé.

Exemple 22. — Cet exemple illustre la préparation d'une dispersion de particules de zircone dans du nickel métal par un procédé de grossissement *in situ* de ces particules.

On prépare une solution de nitrate de nickel en dissolvant 4362 g de nitrate de nickel hydraté, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dans de l'eau et en diluant à 5 litres. On prépare par ailleurs une solution d'oxychlorure de zirconium en dissolvant 200 g de chlorure de zirconyle, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, dans de l'eau et en diluant à 5 litres. A un volant de 5 litres d'eau à la température ordinaire, on ajoute ces deux solutions simultanément mais séparément, à des débits égaux, et on ajoute en même temps une solution de carbonate et d'hydroxyde d'ammonium dans la proportion stoechiométrique nécessaire pour la coprécipitation. Au cours de la précipitation, le pH dans l'appareil est maintenu entre 7,2 et 7,8. On obtient ainsi un coprécipité d'hydroxyde et carbonate de nickel et d'oxyde de zirconium hydraté dans lequel les particules finales d'oxyde de zirconium sont inférieures à 5 millimicrons. Le mélange obtenu est filtré, puis lavé pour enlever le nitrate d'ammonium. Le gâteau filtré est ensuite séché en étuve à 125°; à ce stade, les particules de zircone ont une dimension d'environ 3 μ .

Le produit ainsi obtenu est pulvérisé dans un broyeur à marteau de manière à passer au tamis à maille de 0,045 mm d'ouverture puis placé dans un four et chauffé à 800° jusqu'à ce que la dimension des particules finales d'oxyde de zirconium ait atteint environ 50 μ . On fait d'abord passer lentement de l'hydrogène sur la poudre à 500° à un débit suffisant pour réduire l'oxyde de nickel en métal en 4 heures. On maintient ce débit d'hydrogène pendant une période de 8 heures puis on élève lentement la température et on augmente le débit d'hydrogène jusqu'à ce qu'on atteigne finalement la température de 750° et on fait ensuite passer un gros excès d'hydrogène sur le produit afin d'achever la réduction. La poudre ainsi obtenue est comprimée dans un moule de 25 mm de diamètre sous une pression de 3 150 kg/cm², la masse est frittée dans de l'hydrogène sec, lentement, en portant la température à 1 000° puis la matière est usinée à un diamètre de 18 mm et finalement extrudée pour former une baguette de 6 mm.

Le produit ainsi obtenu constitue une baguette de nickel métallique contenant de la zircone uniformément dispersée. Cette baguette possède des

propriétés à haute température améliorées par rapport à un nickel témoin, par exemple en ce qui concerne la limite de résistance et la résistance à la rupture.

Exemple 23. — Cet exemple montre la préparation d'une dispersion de l'oxyde réfractaire, l'alumine, dans du fer par une méthode de fusion thermique.

On mélange intimement 100 parties en volume de Fe_2O_3 , dans un mélangeur à ruban, avec 10 parties en volume de Al_2O_3 anhydre obtenue par déshydratation thermique d'alumine trihydratée. On chauffe le mélange de ces oxydes dans un four à gaz pendant 4 heures à 1 400°; l'examen aux rayons X du produit ainsi obtenu montre qu'il s'agit d'une solution solide de Al_2O_3 dans du Fe_2O_3 . Ce mélange est broyé puis tamisé de manière à obtenir des particules passant au tamis à maille de 0,015 mm d'ouverture, que l'on place dans un four muni d'un robinet pour l'introduction d'hydrogène, four dans lequel l'hydrogène passe à travers la poudre d'oxydes fondus.

On fait d'abord passer sur les oxydes un courant d'azote jusqu'à ce que la température ait atteint 450° puis ce courant d'azote est progressivement ralenti et on fait passer de l'hydrogène à un débit croissant jusqu'à ce qu'au bout de 4 heures l'atmosphère du four soit essentiellement de l'hydrogène pur. Le courant d'hydrogène est maintenu pendant 6 heures tandis que la température est maintenue entre 400 et 450° puis on la porte lentement en 3 heures à 600°, on la maintient à cette valeur pendant 3 heures et finalement on élève à 900°, température que l'on maintient pendant 30 minutes.

La poudre de fer réduit contenant une très fine dispersion d'alumine dans du fer métallique est alors refroidie sous un courant d'hydrogène à 20° de manière à pouvoir être retirée du four sans risque de réoxydation. Cette poudre a une surface spécifique de 0,2 m²/g.

La poudre ainsi obtenue est utilisée pour élaborer un alliage de fer, chrome et nickel contenant de l'alumine Al_2O_3 par mélange avec des poudres de chrome et de nickel, compression du mélange des poudres sous une pression de 3 150 kg/cm² pour former une billette « verte », frittage de cette billette pendant douze heures à 1 300° dans de l'hydrogène pur et sec et laminage à chaud du produit fritté pour obtenir un produit final de fer, chrome et nickel dans les proportions en poids de 72 % de fer, 18 % de chrome et 10 % de nickel, et contenant environ 7 % en volume d'alumine.

Les propriétés mécaniques à haute température de cet alliage sont très nettement améliorées par rapport à celles d'un acier inoxydable ordinaire ne contenant pas d'alumine dispersée.

La surface de cet alliage est polie électrolytiquement puis on dépose du carbone sur cette surface et la surface du métal est gravée de manière à obtenir une reproduction de la surface du métal sur le carbone, sur lequel adhèrent les particules d'alumine dispersées. Une micrographie électronique de cette reproduction au grossissement 20 000 montre des particules de Al_2O_3 discrètes et compactes de 100 à 300 millimicrons. On note sur la micrographie que ces particules sont réparties d'une manière pratiquement homogène dans la poudre de fer initiale.

On prépare également à partir de ce produit un alliage d'acier amélioré en mélangeant le produit avec du carbone finement divisé, en pressant le mélange carbone-fer-alumine en une billette sous une pression de 3 150 kg/cm² et en frittant à une température de 1 100° pendant six heures. Après avoir à nouveau pressé la billette sous une pression de 3 150 kg/cm² à une température de 600° et avoir fritté une seconde fois pendant quatre heures à 1 100°, on obtient un acier ayant une densité sensiblement supérieure à 95 % de la densité théorique et qui manifeste un fluage bien moindre à température élevée qu'un échantillon d'acier comparable mais ne contenant pas d'alumine dispersée.

Exemple 24. — On suit le procédé de l'exemple 23 mais en utilisant avec l'oxyde Fe_2O_3 , à la place de l'alumine, des mélanges à 1 % et 10 % en volume des oxydes suivants : thorine, zircone, oxyde de magnésium, oxyde de calcium, oxyde de cérium et oxyde de titane. Les méthodes de fusion, réduction et transformation en échantillons de métal ou d'alliages denses de ces dispersions d'oxydes dans du fer sont sensiblement identiques à celles de l'exemple 23. L'examen des échantillons de métal dense par micrographie électronique, selon la méthode de reproduction, montre que les dispersions formées renferment des particules de 10 millimicrons à 1 micron, la grosseur de particules, dans un cas particulier, dépendant principalement de l'oxyde choisi et des conditions de température au cours de l'opération. En général, les oxydes ayant l'énergie libre de formation la plus élevée par atome d'oxygène, donnent les particules les plus petites. En général également, plus la température de réduction initiale du mélange d'oxydes fondus est basse, et plus sont basses également les températures appliquées dans le traitement de fabrication ultérieur, plus la dimension des particules d'oxydes est faible. En réglant la température au cours de la réduction et des derniers stades de la fabrication, même les oxydes ayant une énergie libre de formation relativement faible tel que l'oxyde de titane, peuvent être obtenus en particules relativement petites. Dans tous les cas, les objets en métaux ou alliages denses élaborés à partir de telles poudres de fer conte-

nant des oxydes manifestent une nette amélioration des propriétés mécaniques par rapport aux objets comparables en métaux ou alliages préparés et traités de manière analogue mais ne contenant pas d'oxyde.

Exemple 25. — On suit les procédés des exemples 23 et 24, sauf que l'on utilise comme matières premières de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de magnésium. La réduction est accomplie sensiblement de la même manière sauf que la température maximale finale est de 600° et que l'on supprime les dernières trente minutes de chauffage appliquées dans le procédé de réduction de l'exemple 1. Le nickel contenant des particules d'oxyde de magnésium de 100 millimicrons, obtenu après achèvement du cycle de réduction, est allié, selon la technique de métallurgie des poudres, avec du cuivre métal dans le rapport de 30 parties de nickel pour 100 parties de cuivre. L'alliage cupronickel modifié ainsi formé renfermant l'oxyde dispersé possède une bien meilleure solidité mécanique à haute température, limite élastique, résistance à la rupture, résistance limite, qu'un alliage nickel-cuivre comparable mais ne contenant pas les particules d'oxyde dispersées.

RÉSUMÉ

La présente invention comprend notamment :

1° Un produit essentiellement formé par un métal, à savoir du fer, du cobalt, du nickel, du cuivre, du molybdène, du tungstène ou du rhénium, ou encore un alliage de ces métaux entre eux ou avec d'autres métaux ayant un oxyde stable jusqu'à 300°, oxyde qui a une énergie libre de formation, à 27°, de 30 à 70 kcal par atome/g d'oxygène, ledit métal ou alliage contenant en dispersion uniforme des particules de dimension moyenne de 5 à 1 000 millimicrons, d'un oxyde de métal réfractaire ayant une énergie libre de formation à 1 000° supérieure à 60 kilocalories par atome/g d'oxygène et un point de fusion supérieur à 1 000°, ledit produit ayant une surface spécifique inférieure à 10 m² par gramme et la dimension moyenne des grains du métal étant inférieure à 10 microns.

2° Des variétés du produit spécifié sous 1°, présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. L'oxyde de métal réfractaire a une énergie libre de formation à 1 000° supérieure à 110 kilocalories par atome/g d'oxygène;

b. Le produit est sous la forme d'une poudre dans laquelle le volume de la charge d'oxyde réfractaire est de 0,05 à 30 % et la teneur en oxygène, à l'exception de l'oxygène de la charge, est comprise entre 0 et 2 % en poids;

c. Le produit est sous une forme solide compacte

dont la densité apparente est de 99 à 100 % de la densité absolue;

d. Le métal est un alliage dont le constituant principal est le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le molybdène, le tungstène ou le rhénium;

e. Les particules d'oxyde de métal réfractaire ont une dimension moyenne comprise entre 150 et 250 millimicrons.

3° Un procédé de fabrication des produits spécifiés sous 1° et 2°, selon lequel on met en contact intime un composé oxygéné du métal à améliorer, par exemple par coprécipitation ou fusion, avec des particules sensiblement discrètes, inférieures au micron, d'un composé métal-oxygène qui constitue l'oxyde réfractaire ou qui est transformé en cet oxyde réfractaire par chauffage à 1 500° jusqu'à poids constant, la dimension moyenne des particules de cet oxyde étant de 5 à 100 millimicrons, on réduit ensuite le composé oxygéné du métal à améliorer en métal correspondant tout en maintenant une température dans la totalité de la masse inférieure à la température de frittage dudit métal puis on fritte le produit ainsi réduit à une température inférieure au point de fusion du métal jusqu'à ce que sa surface soit inférieure à 10 m²/g.

4° Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 3°, présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. Le composé oxygéné du métal à améliorer est précipité sous la forme d'un enrobage autour des particules discrètes de la charge préalablement formées et le mélange ainsi obtenu est séché puis réduit;

b. La réduction du composé oxygéné du métal est réalisée par séchage de celui-ci et passage en contact avec lui d'un courant d'hydrogène sec à une température supérieure à 500° jusqu'à ce que la teneur en oxygène du produit soit comprise entre 0 et 2 % en poids, compte non tenu de l'oxygène combiné avec les particules de l'oxyde de métal réfractaire;

c. On mélange à peu près instantanément a une solution aqueuse d'un composé de molybdène, tungstène ou rhénium, formant en solution aqueuse des ions chargés positivement et négativement, b une solution aqueuse d'un composé, formant en solution aqueuse un ion de charge opposée à celle de l'ion de a, du métal molybdène, tungstène ou rhénium, cet ion de charge opposée étant l'ion hydrogène, hydroxyle, carbonate, bicarbonate, oxalate ou carboxyle et c une dispersion liquide de particules, ayant une dimension moyenne comprise entre 5 et 600 millimicrons, d'un composé oxygéné de métal qui forme l'oxyde réfractaire lorsqu'il est chauffé à poids constant à 1 500°, la dispersion et les solutions étant réunies à des débits tels que dans

le mélange résultant, la proportion de métal dissous de a n'augmente pas sensiblement et que dans chaque intervalle de temps qui est au moins 5 % du temps total de mise en contact de la dispersion et des solutions, le rapport en poids du métal ajouté sous a aux particules ajoutées sous c soit de 0,2 à 5 fois le rapport en poids final, ce qui précipite l'ion de métal de a sous forme d'un composé oxygéné hydraté enrobant les particules de c, on chauffe ces particules enrobées de précipité à une température suffisante pour que le précipité soit déshydraté et que les composés oxygénés de métaux, autres que les oxydes, présents dans les particules enrobées, soient transformés en oxydes correspondants puis on réduit l'enrobage de précipité en métal par mise en contact avec un agent réducteur gazeux qui est l'hydrogène, l'oxyde de carbone ou un hydrocarbure gazeux;

d. L'oxyde réfractaire est initialement présent sous la forme d'un hydrosol colloïdal;

e. On forme les particules discrètes d'oxyde réfractaire *in situ* à la dimension désirée 1 en coprécipitant un composé oxygéné ou sulfuré du métal à améliorer, insoluble dans l'eau, et l'oxyde de métal réfractaire, les particules finales de cet oxyde réfractaire ayant une dimension inférieure à 5 millimicrons, 2 on grille le coprécipité dans une atmosphère oxygénée entre 400 et 1 000°, ce qui transforme le composé du métal insoluble dans l'eau en oxyde de métal anhydre et ce qui accroît la dimension des particules finales d'oxyde réfractaire, 3 on poursuit le chauffage à cette température jusqu'à ce que la dimension des particules finales soit comprise entre 5 et 1 000 millimicrons, 4 on réduit ensuite cet oxyde de métal en métal correspondant et 5 on fritte le produit ainsi réduit jusqu'à ce que sa surface soit inférieure à 10 m² par gramme;

f. On forme les particules discrètes d'oxyde réfractaire *in situ* 1 en fondant un composé oxygéné du métal à améliorer et un composé oxygéné d'un autre métal qui est le métal de l'oxyde réfractaire, 2 on chauffe le mélange fondu à l'air à une température à laquelle les constituants qui ne sont pas des oxydes sont transformés en oxydes, 3 on refroidit brusquement la masse fondue pour obtenir une masse solide comprenant les oxydes combinés des deux métaux, 4 on divise finement la masse ainsi obtenue et 5 on réduit en métal l'oxyde du premier métal à une température inférieure au point de fusion de ce métal, ce qui donne une dispersion dans ledit métal des particules de l'oxyde réfractaire de l'autre métal, cette réduction étant poursuivie jusqu'à ce que la teneur en oxygène du produit, à l'exception de l'oxygène chimiquement lié dans les particules d'oxyde réfractaire, soit comprise entre 0 et 2 % en poids;

g. Le premier métal (métal à améliorer) est le cuivre et la température de réduction est comprise entre 200 et 500°;

h. Le produit réduit est transformé en une masse de métal compacte ayant une densité apparente de 99 à 100 % de la densité absolue.

Société dite : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)

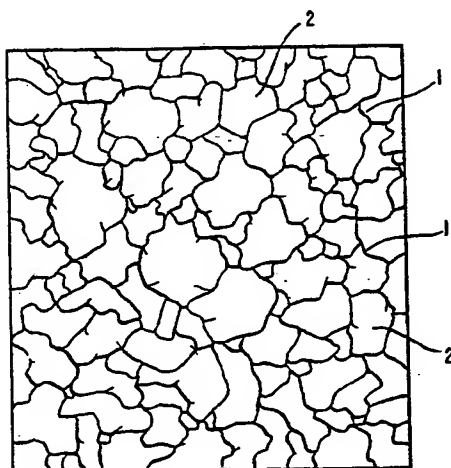
N. 1.272.013

Société dite :

2 planches. - Pl. I

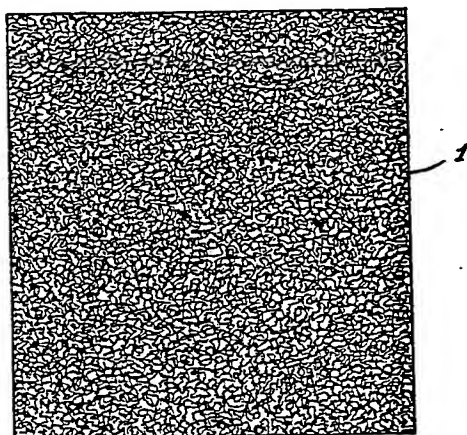
E. I. du Pont de Nemours and Company

FIG. 1



20 μ Métal témoin sans oxyde

FIG. 2



20 μ Métal avec Thorine

FIG. 3

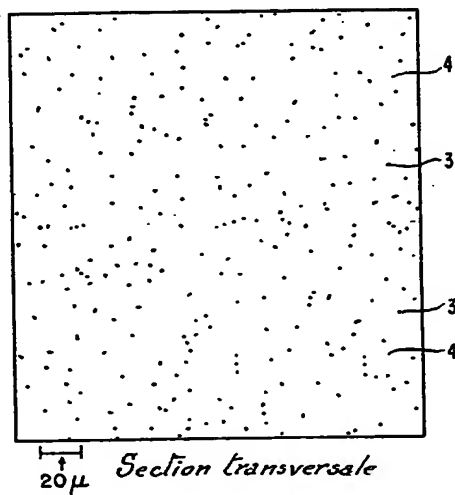
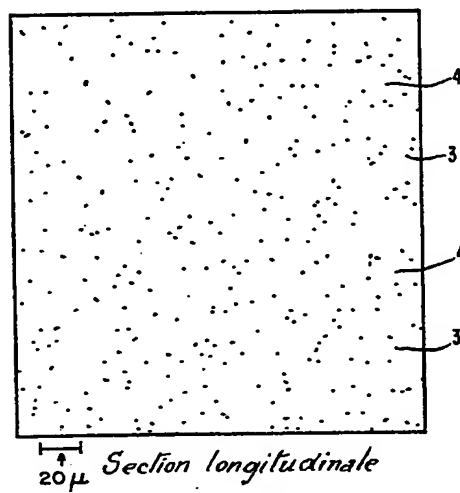


FIG. 4



THIS PAGE BLANK (USPTO)